

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003200527 A**

(43) Date of publication of application: **15.07.03**

(51) Int. Cl. **B32B 15/08**
C08G 73/10
C08K 3/00
C08L 79/08

(21) Application number: **2002162636**

(22) Date of filing: **04.08.02**

(30) Priority: **01.11.01 JP 2001336053**

(71) Applicant: **ARAKAWA CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **AIDA HIDEKI**
FUJIWARA TAKAYUKI

**(54) METAL FOIL LAMINATE AND DOUBLE-SIDE
METAL FOIL LAMINATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal foil laminate excellent in interlaminar adhesion, dynamic strength and heat resistance and reduced in curling.

SOLUTION: The metal foil laminate is obtained by casting a silane modified polyimide resin composition (A), which contains an alkoxy group-containing silane modified polyimide (a) obtained by reacting polyamic acid (1) and/or polyimide (2) with an epoxy group-containing

alkoxysilane partial condensate (3) and a polar solvent, on a metal foil. The metal foil laminate is obtained by casting a silane modified polyimide resin composition (B), which contains the alkoxy group-containing silane modified polyimide (a) obtained by reacting polyamic acid (1) and/or polyimide (2) with the epoxy group-containing alkoxysilane partial condensate (3), the polar solvent (b) and an inorganic filler (c), on the metal foil. A double-side metal foil laminate is obtained by plating the polyimide resin side of the metal foil laminate.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-200527

(P2003-200527A)

(43) 公開日 平成15年7月15日 (2003.7.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 F 1 0 0
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 4 3
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
			Z
		審査請求 未請求 請求項の数 5	〇 L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-162636 (P2002-162636)
(22) 出願日 平成14年6月4日 (2002.6.4)
(31) 優先権主張番号 特願2001-336053 (P2001-336053)
(32) 優先日 平成13年11月1日 (2001.11.1)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000168414
荒川化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(72) 発明者 合田 秀樹
大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(72) 発明者 藤原 隆行
大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属箔積層体および両面金属箔積層体

(57) 【要約】

【課題】 層間密着性、力学強度、耐熱性に優れ、しかもカールの少ない金属箔積層体を提供する。

【解決手段】 ポリアミック酸 (1) 及び／又はポリイミド (2) と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド (a) 並びに極性溶剤 (b) を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物 (A) を金属箔上にキャストして得られる金属箔積層体；ポリアミック酸

(1) 及び／又はポリイミド (2) と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド (a)、極性溶剤 (b) 並びに無機フィラー (c) を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物 (B) を金属箔上にキャストして得られる金属箔積層体；当該金属箔積層体のポリイミド樹脂側をメッキして得られる両面金属箔積層体を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミック酸(1)及び／又はポリイミド(2)と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)並びに極性溶剤(b)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)を金属箔上にキャストして得られる金属箔積層体。

【請求項2】 ポリアミック酸(1)及び／又はポリイミド(2)と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)、極性溶剤(b)並びに無機フィラー(c)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(B)を金属箔上にキャストして得られる金属箔積層体。

【請求項3】 ポリアミック酸(1)及び／又はポリイミド(2)と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)並びに極性溶剤(b)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)を金属箔上にキャストした後、更に線膨張係数が25ppm以下のフィルムを形成するポリイミドポリマー、極性溶剤(b)を含有する樹脂組成物をキャストして得られる金属箔積層体。

【請求項4】 ポリアミック酸(1)及び／又はポリイミド(2)と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)並びに極性溶剤(b)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)を金属箔上にキャストした後、更に線膨張係数が25ppm以下の硬化フィルムを形成するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)をキャストして得られる金属箔積層体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の金属箔積層体のポリイミド樹脂側をメッキして得られる両面金属箔積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)および極性溶剤(b)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)を銅箔上にキャストして得られる金属箔積層体に関する。当該金属箔積層体は、フレキシブルプリント板(FPC)やテープ・オートメיתיッド・ボンディング(TAB)として使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、電化製品や電子機器の軽薄短小化に伴う内部部品の小型化により、電化製品・電子機器に用いられる回路基板の小型化・高密度化が求められている。回路の小型化を実現するには、安価で電気的性質等の各種物性に優れた材料が必要とされ、耐熱性や電気的性質に優れ、しかも柔軟性を有するポリイミドフィルム

が、フレキシブルプリント板(FPC)やテープ・オートメיתיッド・ボンディング(TAB)として広く使用されるようになってきている。

【0003】現在、ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント板(FPC)やテープ・オートメיתיッド・ボンディング(TAB)などの基板材料として使用するため、エポキシ樹脂などの接着剤を用いて銅箔と張り合わせる方法が採用されているが、接着剤の耐熱性等が劣るため、本来のポリイミドの特性を十分に発揮することができていない。

【0004】そのため、耐熱性の劣る接着剤を使用しないで、銅箔にポリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性ポリイミドを熱圧着させたポリイミド基材についての検討が行なわれているが、当該方法によって得られるポリイミドの銅箔積層体は、接着強度が小さいため、ファインピッチ化、高周波対応に必要となる凹凸の少ない(表面粗度の小さい)銅箔に使用することが困難であり、加えて耐熱特性が損なわれるという問題点も指摘されている。

【0005】また、高分子学会編「高分子論文集」,第57巻, No. 4, 233頁, 2000年発行に記載されているように、ポリアミック酸を基材である銅箔に直接塗布した場合には、銅箔界面付近のポリイミドに銅イオンのマイグレーションが起き易いため絶縁性が低下する不利がある。十分な絶縁性を確保するには、より厚みのあるイミド層とすればよいが、電子回路の高密度高集積化が急速に進む現状では、当該厚みを増やすのは到底受け入れられない。従って、薄膜で銅イオンのマイグレーションを高度に抑制しうる金属箔積層体の技術開発が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決し、接着剤を使用せずに、凹凸の少ない銅箔に対する密着性に優れ、銅イオンのマイグレーションの少ない金属箔積層体を提供する事を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく検討を行なったところ、特定のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミドを銅箔上にキャストすることにより得られる金属箔積層体を用いることにより上記課題を解決することができるということを見出した。

【0008】すなわち、本発明は、ポリアミック酸

(1)及び／又はポリイミド(2)と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)、並びに極性溶剤(b)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)を銅箔上にキャストして得られる金属箔積層体;ポリアミック酸(1)及び／又はポリイミド(2)と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイ

ミド(a)、極性溶剤(b)並びに無機フィラー(c)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(B)を金属箔上にキャストして得られる金属箔積層体; ポリアミック酸(1)及び/又はポリイミド(2)と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)並びに極性溶剤(b)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)を金属箔上にキャストした後、更に線膨張係数が25ppm以下のフィルムを形成するポリイミドポリマー、極性溶剤(b)を含有する樹脂組成物をキャストして得られる金属箔積層体; ポリアミック酸

(1)及び/又はポリイミド(2)と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)とを反応させてなるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)並びに極性溶剤(b)を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)を金属箔上にキャストした後、更に線膨張係数が25ppm以下の硬化フィルムを形成するシラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)をキャストして得られる金属箔積層体; 当該金属箔積層体のポリイミド樹脂側をメッキすることにより得られる両面金属箔積層体に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド組成物を構成するポリアミック酸(1)としては、主鎖がアミド結合により形成され、当該アミド結合と反応してイミド結合を形成し得るカルボキシル基を有する樹脂であって、例えばテトラカルボン酸類とジアミン類を、極性溶剤中、通常-20℃~60℃で反応させて得られるポリアミック酸溶液が使用できる。ポリイミド(2)としては、分子中にイミド基を有するポリマーであって、例えば上記ポリアミック酸溶液を80~160℃で脱水閉環反応させることにより得られるポリイミド溶液が使用できる。なお、ポリアミック酸

(1)には、ポリアミック酸(1)の一部を脱水閉環させることによりイミド化させたものも含まれる。ポリアミック酸(1)及び/又はポリイミド(2)の分子量は特に限定されないが、数平均分子量3000~5000程度のものが好ましい。

【0010】上記のテトラカルボン酸類としては、例えば、ピロメリット酸無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-

ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,3',4,4'-テトラカルボキシフェニル)テトラフルオロプロパン二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシフェニル)スルホン二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸無水物、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸無水物、などを例示することが出来、これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

【0011】また、本発明の効果を失わない範囲で、トリメリット酸無水物、ブタン-1,2,4-トリカルボン酸、ナフタレン-1,2,4-トリカルボン酸などのトリカルボン酸類、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸など脂肪族ジカルボン酸類やそれらの酸無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸など芳香族ジカルボン酸類やそれらの酸無水物を併用することが出来る。但し、テトラカルボン酸類に対するこれらの割合が多すぎると、得られる硬化物の絶縁性や耐熱性が落ちる傾向があるため、通常、その使用量はテトラカルボン酸に対し、30モル%以下であることが好ましい。

【0012】上記のジアミン類としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジ(m-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,4-ジアミノベンゼン、2,5-ジアミノトルエン、イソホロンジアミン、4-(2-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(4-アミノフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、2-アミノ-4-(4-アミノフェニル)チアゾール、2-アミノ-4-フェニル-5-(4-アミノフェニル)チアゾール、ベンジジン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、オクタフルオロベンジジン、o-トリジン、m-トリジン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,2-ビス(アニリノ)エタン、2,2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,6-ジアミノナフタレン、ジアミノベンゾトリフルオライド、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、ジア

ミノアントラキノン、1, 3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(アニリノ)オクタフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどを例示でき、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0013】上記テトラカルボン酸類と上記ジアミン類を、(テトラカルボン酸類のモル数)/(ジアミン類をモル数) = (0.5~0.8)/(1.2~2.0)の範囲で反応させて得られる分子末端が無水カルボン酸基またはアミノ基のいずれかであるポリイミドアダクト体を使用することもできる。

【0014】ポリアミック酸(1)及び/又はポリイミド(2)は、上記テトラカルボン酸類とジアミン類を、(テトラカルボン酸類のモル数/ジアミン類をモル数) = 0.9~1.1の範囲で極性溶剤(b)中で反応させたポリアミック酸溶液を経て得られる。当該極性溶剤(b)としては、生成するポリアミック酸(1)及び/又はポリイミド(2)を溶解するものであれば、種類および使用量は特に限定されないが、N-メチル-2-ピロリドンやジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、クレゾール、ジメチルスルホキシド、N-メチルカプロラクタム、メチルトリグリム、メチルジグリム、ベンジルアルコールなどの極性溶剤をポリイミド換算固形残分5~40%となるようにすることが好ましい。ここでポリイミド換算固形残分とは、ポリアミック酸(1)及び/又はポリイミド(2)が完全にポリイミドに硬化した時の、溶液に対するポリイミドの重量%を表す。ポリイミド換算固形残分が5%未満では、ポリアミック酸(1)及び/又はポリイミド(2)溶液の製造コストが高くなる。一方、40%を超えると、ポリアミック酸(1)及び/又はポリイミド(2)溶液が室温で高粘度となるためハンドリングが悪くなる傾向がある。ポリアミック酸の反応温度は、特に限定されないが、-20~60℃に調整するのが好ましい。

【0015】ポリイミド(2)は、上記のポリアミック酸(1)を脱水閉環して得られる。脱水閉環反応は60~150℃の温度で加熱して行う。またこの脱水閉環反応は脱水剤と触媒量の第3級アミンを使用しても構わない。ここで言う脱水剤としては、例えば無水酢酸等の脂肪酸無水物、芳香族酸無水物などが挙げられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪酸第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

【0016】なお、本発明に用いるポリアミック酸(1)は、ポリアミック酸(1)溶液に濁りや沈殿が生じない限り、脱水閉環反応を進行させて、一部をイミド化させることで、製膜時の硬化収縮を小さくし、反り、カールを防止する事ができるため好ましい。ただ、脱水

閉環反応を進行させすぎることにより、当該溶液に濁りや沈殿が生じると、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)との反応が進行しなくなるため、目的とするアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(A)が得られなくなる。なお、ポリイミド(2)において、濁りや沈殿を生じる時のイミド基の生成存在割合は、テトラカルボン酸やジアミンの種類、溶剤の種類によって異なる。

【0017】本発明で使用されるエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)は、1分子中に1つの水酸基を持つエポキシ化合物(以下、単にエポキシ化合物という)とアルコキシシラン部分縮合物との脱アルコール反応によって得られるものであり、特開2001-114894号公報記載の方法で合成する。

【0018】かかるエポキシ化合物としては、1分子中に水酸基を1つもつエポキシ化合物であれば、エポキシ基の数は特に限定されない。また、エポキシ化合物としては、分子量が小さいもの程、アルコキシシラン部分縮合物に対する相溶性がよく、耐熱性や密着性付与効果が高いことから、炭素数が15以下のものが好適である。その具体例としては、エピクロロヒドリンと、水、2価アルコールまたは2つの水酸基を有するフェノール類とを反応させて得られる分子末端に1つの水酸基を有するモノグリシジルエーテル類；エピクロロヒドリンとグリセリンやペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールとを反応させて得られる分子末端に1つの水酸基を有するポリグリシジルエーテル類；エピクロロヒドリンとアミノモノアルコールとを反応させて得られる分子末端に1つの水酸基を有するエポキシ化合物；分子中に1つの水酸基を有する脂環式炭化水素モノエポキシド(例えば、エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール)などが例示できる。これらのエポキシ化合物の中でも、グリシドールが耐熱性付与効果の点で最も優れており、またアルコキシシラン部分縮合物との反応性も高いため、最適である。

【0019】アルコキシシラン部分縮合物としては、一般式(1)： $R^1_m Si(OR^2)_{(4-m)}$ (式中、mは0または1の整数を示し、 R^1 は炭素数8以下のアルキル基またはアリール基、 R^2 は炭素数4以下の低級アルキル基を示す。)で表される加水分解性アルコキシシランモノマーを、酸または塩基触媒、および水の存在下で加水分解し、部分的に縮合させて得られるものが用いられる。

【0020】アルコキシシラン部分縮合物の構成原料である加水分解性アルコキシシランモノマーの具体的としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメト

キシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類などがあげられる。通常、これらのなかでも特に、グリシドールとの反応性が高いことから、アルコキシシラン部分縮合物 (B) としてはテトラメトキシシランまたはメチルトリメトキシシランを 70 モル% 以上用いて合成されたものが好ましい。

【0021】当該アルコキシシラン部分縮合物の数平均分子量は 230 ~ 2000 程度、1 分子中の Si の平均個数は 2 ~ 11 程度であることが好ましい。

【0022】エポキシ化合物とアルコキシシラン部分縮合物との使用割合は、アルコキシ基が実質的に残存するような割合であれば特に制限されないが、得られるエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) 中のエポキシ基の割合が、通常は、エポキシ化合物の水酸基の当量 / アルコキシシラン縮合物のアルコキシ基の当量 = 0.01 / 1 ~ 0.5 / 1 となる仕込み比率で、アルコキシシラン縮合物 (B) とエポキシ化合物を脱アルコール反応させることが好ましい。

【0023】アルコキシシラン部分縮合物とエポキシ化合物の反応は、たとえば、前記各成分を仕込み、加熱して生成するアルコールを留去しながら、脱アルコール反応を行なう。反応温度は 50 ~ 150 °C 程度、好ましくは 70 ~ 110 °C であり、全反応時間は 1 ~ 15 時間程度である。

【0024】本発明のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミドは、前記ポリアミク酸 (1) 及び / 又はポリイミド (2) と前記エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) とを反応させて得られる。ポリアミク酸 (1) 及び / 又はポリイミド (2) とエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) の使用割合は、特に制限されないが、(エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) のエポキシ基の当量) / (ポリアミク酸 (1) 及び / 又はポリイミド (2) に使用したテトラカルボン酸類のカルボン酸基の当量) が 0.01 ~ 0.3 の範囲とするのが好ましい。上記数値が 0.01 未満であると金属箔との密着性が得られにくく、0.3 を超えると金属箔積層体が脆くなり好ましくない。

【0025】かかるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド (a) の製造は、たとえば、前記各成分を仕込み、実質的に無水状態で加熱して反応を行なう。本反応はポリアミク酸 (1) のカルボン酸基、或いはポリイミド (2) の分子末端の無水カルボン酸基又はアミノ基と、前記エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) のエポキシ基の反応を主目的にしており、本反応中にエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) のアルコキシシリル部位のゾルゲル反応によるシリカの生成、ポリアミク酸のイミド基への閉環反応を抑える必

要がある。そこで、反応温度は 50 ~ 120 °C 程度、好ましくは 60 ~ 100 °C であり、全反応時間は 1 ~ 30 時間程度で行うのが好ましい。

【0026】また、上記の脱アルコール反応に際しては、反応促進のために従来公知のエポキシ基とカルボン酸とを反応させる際に使用する触媒を使用することができる。1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールなどの三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、ベンズイミダゾールなどのイミダゾール類；トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などをあげることができる。反応触媒はポリアミク酸のポリイミド換算固形残分 100 重量部に対し、0.01 ~ 5 重量部の割合で使用するのが好ましい。

【0027】なお、上記反応は、極性溶剤 (b) 中で行うことが好ましい。極性溶剤 (b) としては、ポリアミク酸 (1) 及び / 又はポリイミド (2) およびエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物 (3) を溶解する溶剤であれば特に制限はない。このような溶剤としては、例えば、ポリアミク酸 (1) 製造時に使用したものが例示できる。

【0028】こうして得られたアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド (a) と極性溶剤 (b) を含有するシラン変性ポリイミド樹脂組成物 (A) は、その分子中にアルコキシシラン部分縮合物に由来するアルコキシ基を有している。当該アルコキシ基の含有量は、特に限定はされないが、このアルコキシ基は極性溶剤 (b) の蒸発や加熱処理により、または水分 (湿気) との反応によりゾルゲル反応や脱アルコール縮合して、相互に結合した硬化物を形成するために必要となるため、アルコキシ基含有シラン変性ポリイミド (a) は通常、アルコキシシラン部分縮合物 (3) のアルコキシ基の 50 ~ 95 モル%、好ましくは 60 ~ 90 モル% を未反応のままで保持しておくのが良い。かかるアルコキシ基含有シラン変性ポリイミドから得られる硬化物は、一般式 (2) : $R^1_m SiO_{(4-m)/2}$

(式中、m は 0 または 1 の整数を示し、 R^1 は炭素数 8 以下のアルキル基またはアリール基を示す。) で示されるゲル化した微細なシリカ部位 (シロキサン結合の高次網目構造) を有するポリイミド-シリカハイブリッドである。また本発明のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミ

ドは、ポリアミック酸(1)及び／又はポリイミド(2)がシラン変性されたものを主成分とするが、本発明のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド樹脂組成物中には未反応のポリアミック酸(1)及び／又はポリイミド(2)やアルコキシシラン部分縮合物、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)、反応に使用した溶剤や触媒を含有されていてもよい。なお、未反応のアルコキシシラン部分縮合物、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)は硬化時に、加水分解、重縮合によりシリカ硬化し、アルコキシ基含有シラン変性ポリイミドと一体化し、ポリイミド-シリカハイブリッドとなる。

【0029】金属箔積層体のカールを抑制する目的で、本発明のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド樹脂組成物には従来公知の無機フィラー(c)を添加しても構わない。無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化マグネシウムなどの酸化物、カオリン、タルク、モンモリロナイトなどの複合酸化物、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸第3カルシウム、リン酸第2カルシウム、リン酸第1カルシウムなどのリン酸塩などを用いることができるが、これらに限定されるわけではない。これら無機フィラー(c)の中でもアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド樹脂組成物(B)の安定性、無機フィラーの分散性、カール抑制の効果を考慮すると、シリカを用いるのが最も好ましい。

【0030】通常、無機フィラー(c)は、平均粒子径としては0.01 μ m以上5 μ m以下の範囲が好ましい。また配合量としては、シラン変性ポリイミド樹脂組成物(B)の樹脂分に対し、50重量%以下の範囲が好ましい。なお、これらの粒子の添加の方法は、シラン変性ポリイミド樹脂組成物(B)を使用して製膜する迄の段階であれば特に制限はなく、例えば、ポリアミック酸(1)及び／又はポリイミド(2)の重合段階や、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)との反応で添加してもよく、また製膜の際に添加してもよい。

【0031】また、その他、前記シラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)または(B)には、本発明の効果を損なわない範囲で、各種用途の必要に応じて、有機溶剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤離型剤、表面処理剤、粘度調節剤、カップリング剤等を配合してもよい。

【0032】金属箔積層体に用いる金属箔としては、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔またはステンレス箔等を例示する事が出来る。これらの中でも電解銅箔や圧延銅箔が導電性、耐熱性、力学強度が優れており好ましい。一般にFPCやTAB用には接着剤との密着性を得る目的で、銅箔の接着面の表面粗度を上げた表面処理銅箔が使用されているが、前記シラン変性ポリイミド樹脂

組成物から得られるキャスト膜は、接着剤を使用しなくても金属箔との密着性が極めて優れているため、また特に表面粗化の必要がなく、未処理銅箔やファインピッチ、高周波対応の粗度の低い銅箔でも十分な密着性が得られる。金属箔として、表面粗度(Rz)の余り大きくないものが好ましく、具体的にはRzが7 μ m以下、特に3 μ m以下の銅箔を用いるのが好ましい。金属箔の厚さは特に制限はないが、70 μ m以下、特に3~35 μ mであることが好ましい。

【0033】本発明の金属箔積層体は、シラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)または(B)を金属箔上に、公知の方法によりキャストすることにより得られる。キャスト膜の乾燥、硬化は2段階で行う事が好ましい。硬化温度及び時間は使用したポリイミド(1)及び／又はポリアミック酸(2)の脱水閉環の量、及び溶剤の種類によって適宜決定する。1段階目は主に乾燥を目的として80~150℃で3~30分行う事が好ましい。次いで200~500℃、1~40分で残存溶剤を完全に除き、完全にイミドに閉環させる。この時、1段階目の乾燥工程において、完全硬化したポリイミドフィルムに対して50重量%以下まで揮発分を除いておく事が好ましい。何故なら、50重量%を超える揮発分が2段階目の硬化工程で生じると、硬化フィルムが収縮、クラックを生じるため好ましくない。このとき揮発分としては、溶剤、アルコール、水が生じる。

【0034】上記金属箔積層体は金属箔/硬化フィルムの密着強度が高く、信頼性が高いが、アルコキシ基含有シラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)を構成するテトラカルボン酸類やジアミン類、アルコキシシラン部分縮合物(3)の種類によっては、銅箔と線膨張率が異なることから金属箔がカールを生じ、平滑性が失われることがある。このような場合には、以下の手法によって解決する事が可能である。

【0035】アルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(a)及び極性溶剤(b)に対し、無機フィラー(c)を添加し、シラン変性ポリイミド樹脂組成物(B)を調製、キャストして得られる、ポリイミド硬化フィルムの線膨張係数を25ppm以下、好ましくは5~20ppmに調整することで解決できる。この時用いる無機フィラー(c)の量は、アルコキシ基含有シラン変性ポリイミドの種類によって異なるが、硬化フィルムの柔軟性を考慮すれば、硬化フィルムに対し、50重量%以下で無機フィラー(c)を用いることが好ましい。

【0036】また硬化フィルムの線膨張係数が25ppmを越えるシラン変性ポリイミド樹脂組成物であっても、フィルム膜厚が10 μ m以下であれば、カールは生じず、フィルム膜厚を薄くすることで解決できる。

【0037】またシラン変性ポリイミド樹脂組成物をキャストした面に、更に従来公知の線膨張係数が25ppm以下のポリイミドをコーティングし、金属箔/ポリイ

ミド-シリカハイブリッド/ポリイミドの3層構造とすることで、カールを解決する事も可能である。この時にフィルム硬化方法は特に限定されず、例えば、シラン変性ポリイミド樹脂組成物を金属箔にキャストの後、前記2段階目の硬化条件で硬化条件で製膜し、更に低線膨張のポリイミドをキャストし、硬化しても構わない。またシラン変性ポリイミド樹脂組成物を金属箔上にキャストの後、1段階目の乾燥工程のみを行い、低線膨張性ポリイミドをキャストし、再度、乾燥工程の後、両層を2段階目の条件で硬化させても構わない。

【0038】また上記の従来公知の低線膨張ポリイミドの代わりに、無機フィラー(c)の配合によって、硬化フィルムの線膨張係数を25ppm以下にしたシラン変性ポリイミド樹脂組成物を使用し、金属箔/ポリイミド-シリカハイブリッド/低線膨張ポリイミド-シリカハイブリッドの構成としてもよい。

【0039】またこれらの硬化フィルムの膜厚は用途によって適宜決定すればよいが、FPC及びTABに用いる場合には、銅箔を除くポリイミド部分として3~100μm、特に5~50μmが好ましい。

【0040】更にこれらの片面に金属箔が接着した金属箔積層体のポリイミド側に、メッキをすることにより両面金属箔積層体とすることもできる。金属メッキを充填する方法としては、無電解メッキ法、無電解メッキ法と電解メッキ法との併用法、パルスメッキ法、熱溶解法、プラズマ法、スパッタ法等の公知の方法を採用し得るが、量産性の点で、無電解メッキ法、無電解メッキと電解メッキとの併用が特に好ましい。因に、無電解メッキ法は、触媒となる金属を基材の表面及び内壁に析出させ、次いで銅等を無電解メッキ法で析出させてメッキさせるものである。また、無電解メッキと電解メッキの併用法は、無電解メッキを薄く析出させ、次いで金属を電解メッキにて厚付けしてメッキさせるものである。本発明では、メッキ金属としては、特に限定されず、例えば銅、ニッケル、金、銀、白金、錫、鉛、コバルト、タングステン、モリブテン、パラジウム及びこれらの合金が挙げられる。これらのうちでは特に銅が好ましい。

【0041】

【発明の効果】本発明のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミドを用いたシラン変性ポリイミド樹脂組成物を使用すると、層間密着性、力学強度、耐熱性に優れ、しかもカールや銅イオンのマイグレーションの少ない金属箔積層体を製造する事ができる。

【0042】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を具体的に説明する。

【0043】合成例1(エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)の製造) 攪拌機、分水器、温度計および窒素ガス導入管を備えた反応装置に、グリシドール(日本油脂(株)製、商品名「エピオールOH」) 1

400gおよびテトラメトキシシラン部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート51」、Siの平均個数が4) 8957.9gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、90℃に昇温した後、触媒としてジブチル錫ジラウレート2.0gを加え、反応させた。反応中、分水器を使って生成したメタノールを留去し、その量が約630gに達した時点で冷却した。昇温後冷却までに要した時間は5時間であった。ついで、13kPaで約10分間、系内に残存するメタノール約80gを減圧除去した。このようにして、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3A)を得た。なお、仕込み時のエポキシ化合物の水酸基の当量/アルコキシシラン縮合物(B)のアルコキシ基の当量(当量比)=0.10、エポキシ当量は512g/eqである。

【0044】合成例2(エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)の製造) 合成例1と同様の反応装置に、グリシドール1400gおよびメチルトリメトキシシラン部分縮合物(多摩化学(株)製、商品名「MTMS-B」、Siの平均個数が6) 9142.1gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、90℃に昇温した後、触媒としてジブチル錫ジラウレート2.0gを加え、反応させた。反応中、分水器を使って生成したメタノールを留去し、その量が約640gに達した時点で冷却した。昇温後冷却までに要した時間は6.5時間であった。ついで、13kPaで約10分間、系内に残存するメタノール約32gを減圧除去した。このようにして、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3B)を得た。なお、仕込み時のエポキシ化合物の水酸基の当量/アルコキシシラン縮合物(B)のアルコキシ基の当量(当量比)=0.068、エポキシ当量は832g/eqである。

【0045】合成例3(アルコキシ基含有シラン変性ポリイミド樹脂組成物(A)の製造)

攪拌機、冷却管、温度計および窒素ガス導入管を備えた2Lの4ツ口フラスコに、N-メチルピロリドンを仕込み、40℃以下に冷却しながら、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸を(テトラカルボン酸類のモル数)/(ジアミン類をモル数)=0.99になるように加え、40℃で1時間反応させ、ポリアミク酸溶液を得る。その後、1時間かけて90℃に昇温し、脱水閉環反応を行い、ポリイミド(2A)を得た。IRを用いて分析したところ、イミド閉環率は25%であった。ポリイミド(2A)溶液を80℃に加熱し、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3A)を、(エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(3)のエポキシ基の当量)/(ポリアミク酸(1)及び/又はポリイミド(2)に使用したテトラカルボン酸類のカルボン酸基の当量)=0.07になる様に加え、80℃で16時間、反応した。室温まで冷却し、硬化残分17%のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド(A-1)

溶液を得た。

【0046】合成例4（アルコキシ基含有シラン変性ポリイミド樹脂組成物（A）の製造）

合成例3で得たポリイミド（2A）溶液を80℃に加熱し、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物（3B）を、（エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物（3）のエポキシ基の当量）／（ポリアミック酸（1）及び／又はポリイミド（2）に使用したテトラカルボン酸類のカルボン酸基の当量）＝0.10になる様に加え、80℃で14時間、反応した後、室温まで冷却し、硬化残分17%のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド（A-2）溶液を得た。

【0047】合成例5（アルコキシ基含有シラン変性ポリイミド樹脂組成物（A）の製造）

合成例3と同様の装置に、攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、さらに、パラフェニレンジアミンと3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物とを0.99になるように加え、1時間反応させ、ポリアミック酸（1A）を得た。IRを用いて分析したところ、イミド閉環率は0%であった。ポリアミック酸（1A）溶液を80℃に加熱し、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物（3A）を、（エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物（3）のエポキシ基の当量）／（ポリアミック酸（1）及び／又はポリイミド（2）に使用したテトラカルボン酸類のカルボン酸基の当量）＝0.07になる様に加え、80℃で16時間、反応した。室温まで冷却し、硬化残分17%のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド*

シラン変性ポリイミド樹脂組成物	アルコキシ基含有シラン変性ポリイミド（A）溶液+無機フィラー（C）	ポリアミック酸（1）及び／又はポリイミド（2）	エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物（3）
（1）	A-1	2A	3A
（2）	A-2	2A	3B
（3）	A-3	1A	3A
（4）	A-1+シリカ	2A	3A
（H-1）	バイヤーML	—	—
（H-2）	2A	—	—

【0053】（熱膨張性）製造例1～4のシラン変性ポリイミド樹脂組成物、比較製造例1、2で得られたポリイミド樹脂組成物を、ブリキ板上にキャストし、120℃で20分乾燥させた後、ブリキ板上から剥ぎ取り、250℃で20分硬化させて、膜厚25μmのポリイミド-シリカハイブリッドフィルム、及びポリイミドフィルムを得た。熱応力歪測定装置（セイコー電子工業製TMA120C）で、40～200℃の線膨張係数を測定した。結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

*（A-3）溶液を得た。

【0048】製造例1～3

合成例3～5のアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド溶液を、順にシラン変性ポリイミド樹脂組成物（1）～（3）とした。

【0049】製造例4（シラン変性ポリイミド樹脂組成物（B）の製造）

合成例4で得たアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド（A-1）溶液にシリカフィラー（（株）トクヤマ製 商品名ファインシールT-32：平均粒子径1.5μm）をアルコキシ基含有シラン変性ポリイミド（A-1）溶液の硬化残分あたり30重量%混合し、ミキサーで充分に攪拌して、シラン変性ポリイミド樹脂組成物（4）を得た。

【0050】比較製造例1（シラン変性ポリイミド樹脂組成物の製造）

ポリイミドワニス（（株）I.S.T製 商品名Pyre-ML：モノマー組成 ビロメリット酸無水物、4,4'-ジアニソジフェニルエーテル、溶剤：N-メチルピロリドン ポリイミド硬化残分：15%）をそのまま用い、ポリイミド樹脂組成物（H-1）とした。

【0051】比較製造例2（シラン変性ポリイミド樹脂組成物の製造）

合成例5で得たポリアミック酸（2A）をそのまま用い、シラン変性ポリイミド樹脂組成物（H-2）とした。

【0052】

【表1】

（シラン変性）ポリイミド樹脂組成物	線膨張係数（ppm）
（1）	32
（2）	34
（3）	20
（4）	18
（H-1）	36
（H-2）	23

【0055】実施例1（金属積層体の製造）

シラン変性ポリイミド樹脂組成物（1）を電解銅箔（古河電気工業（株）製 商品名「FO-WS」、膜厚18μm、表面粗度 Rz=1.5）に対し、#75バーコーターで塗布し、120℃で20分乾燥後、360℃で10分硬化させて、ポリイミド膜厚25μmの金属積層体を得た。

【0056】実施例2～4、比較例1および2（金属積層体の製造）

シラン変性ポリイミド樹脂組成物（１）の代わりに、順にシラン変性ポリイミド樹脂組成物（２）～（４）、ポリイミド樹脂組成物（Ｈ－１）、（Ｈ－２）を用いた他は実施例１と同様にしてポリイミド膜厚 25 μm の金属積層体を得た。

【００５７】実施例５（金属積層体の製造）

実施例１と同様にして、ポリイミド膜厚 5 μm の金属積層体を得た。

【００５８】実施例６（金属積層体の製造）

実施例１と同様にして、シラン変性ポリイミド樹脂組成物（１）を銅箔にキャストし、120℃で20分乾燥して得られたポリイミドの膜厚が6 μm の金属積層体のポリイミド樹脂側に、ポリイミド樹脂組成物（Ｈ－２）をキャストし、再度、120℃で20分乾燥、360℃で10分硬化させて2層のポリイミド層合計の膜厚が26 μm の金属積層体を得た。

【００５９】実施例７（金属積層体の製造）

実施例１と同様にして、シラン変性ポリイミド樹脂組成物（１）を銅箔にキャストし、120℃で20分乾燥して得られたポリイミドの膜厚が6 μm の金属積層体のポリイミド樹脂側に、シラン変性ポリイミド樹脂組成物（４）をキャストし、再度、120℃で20分乾燥、360℃で10分硬化させて2層のポリイミド層合計の膜厚が25 μm の金属積層体を得た。

【００６０】比較例３

実施例１と同様にして、ポリイミド樹脂組成物（Ｈ－１）を銅箔にキャストし、120℃で20分乾燥して得られたポリイミドの膜厚が6 μm の金属積層体のポリイミド樹脂側に、シラン変性ポリイミド樹脂組成物（４）をキャストし、再度、120℃で20分乾燥、360℃で10分硬化させて2層のポリイミド層合計の膜厚が26 μm の金属積層体を得た。

【００６１】（密着性）実施例１～７の金属箔積層体（１～７）、及び比較例１、２の金属箔積層体（Ｈ－１、Ｈ－２）をＪＩＳ Ｋ－５４００の一般試験法によるゴバン目セロハンテープ剥離試験を行ない、以下の基準で判定した。評価結果を表３に示す。

◎：100/100

○：99～90/100

△：89～50/100

×：49～0/100

【００６２】（平滑性）実施例１～７の金属箔積層体（１～７）、及び比較例１、２の金属箔積層体（Ｈ－１、Ｈ－２）の平滑性を目視により評価した。評価結果を表３に示す。

○：反りが無い。

△：反りが見られる。

×：カールしている。

【００６３】（半田耐熱性）実施例１～７の金属箔積層体（１～７）、及び比較例１、２の金属箔積層体（Ｈ－

１、Ｈ－２）を300℃の半田浴に10分間浸漬し、発泡の有無を評価した。評価結果を表３に示す。○：発泡無しで良好。

△：一部に発泡有り

×：全面に発泡が発生

【００６４】（耐熱密着性）実施例１～７の金属箔積層体（１～７）、及び比較例１、２の金属箔積層体（Ｈ－１、Ｈ－２）を300℃の半田浴で10分間浸漬した後、10分間放冷する。この操作を10回繰り返し、密着性を評価した。評価結果を表３に示す。

◎：外観に変化なく、半田浴浸漬前後で密着性に变化がない

○：膨れが生じ、密着性が落ちる。

×：半田浴浸漬中に積層体が剥離した。

【００６５】

【表３】

金属箔積層体	ポリイミド組成物	密着性	平滑性	半田耐熱性	耐熱密着性
実施例 1	(1)	◎	×	○	○
実施例 2	(2)	◎	△	○	◎
実施例 3	(3)	◎	○	○	◎
実施例 4	(4)	○	○	○	○
実施例 5	(1)	◎	○	○	◎
実施例 6	(1)→(H-2)	◎	○	○	◎
実施例 7	(1)→(4)	◎	○	○	◎
比較例 1	(H-1)	×	×	○	×
比較例 2	(H-2)	△	○	○	×
比較例 3	(H-1)→(4)	×	△	○	×

表３中、実施例６のポリイミド組成物欄において（１）→（Ｈ－２）はシラン変性ポリイミド樹脂組成物（１）をキャスト後、さらにポリイミド樹脂組成物（Ｈ－２）をキャストすることを示す。実施例７、比較例３も同様の意である。

【００６６】（メッキ密着性）実施例１、３、４、７、比較例１、２の金属箔積層体に、コンディショナー処理、マイクロエッチング、酸洗、触媒化、アクセレレータ処理を順次行い、無電解銅メッキを行い、0.3 μm 厚の薄い銅メッキを表面に施した。このようにして得られた金属箔積層体のポリイミド樹脂側に、更に電解メッキを行い、導体厚みを30 μm とした後、ピール強度をＪＩＳ Ｃ 6481に準じて測定した。評価結果を表４に示す。

【００６７】

【表４】

金属箔積層体	ピール強度 (kg/cm)
実施例 1	1.5
実施例 3	0.8
実施例 4	1.6
実施例 7	1.4
比較例 1	<0.2
比較例 2	<0.2

【００６８】実施例８（金属積層体の製造）
シラン変性ポリイミド樹脂組成物（１）を電解銅箔（古

河電気工業(株)製 商品名「FO-WS」、膜厚18 μm 、表面粗度 $R_z=1.5$) に対し、#36パーコーターで塗布し、120℃で20分乾燥後、360℃で10分硬化させて、ポリイミド膜厚約15 μm の金属積層体を得た。

【0069】実施例9、10、比較例4および5(金属積層体の製造)

シラン変性ポリイミド樹脂組成物(1)の代わりに、順にシラン変性ポリイミド樹脂組成物(2)、(3)、ポリイミド樹脂組成物(H-1)、(H-2)を用いた他は実施例1と同様にしてポリイミド膜厚約15 μm の金属積層体を得た。

【0070】(銅イオンのマイグレーション) 実施例8~10、比較例4、5の金属箔積層体を、室温、湿度95%の状態です3日間静置した。金属箔積層体のイミド面を、エックス線光電子分光計((株)島津製作所製、商品名「ESCA-3200」)を用い、電圧0.6 keV、電流値50 mAで5分間、アルゴンイオンエッチングしたイミド面を、電圧10 KV、電流30 mA、積算回数3回の条件下に表面分析した。更に表面エッチング

／表面分析を繰り返す、銅箔由来の銅原子(ゼロ価)が現れるまで分析を進めた。実施例あるいは比較例の金属箔積層体において、イミド層は合計200~250分のエッチングで消失し、銅箔由来の銅原子が現れた。銅箔表面から2 μm のイミド層における炭素原子に対する銅イオン(2価)濃度を求めてマイグレーションの評価とした。

【0071】

【表5】

	銅イオン/炭素原子 (重量%)
実施例8	1.3
実施例9	1.4
実施例10	1.9
比較例4	8.5
比較例5	9.6

表5から明らかなように、比較例4、5の金属箔積層体では銅イオンが検出され、銅のマイグレーションが確認できた。これに対し実施例8~10では、銅イオン濃度が比較例4、5に比べて低く、耐マイグレーション性に優れていることが分かる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA01A AB01B AB33B AK49A
AL05A AL08A BA02 CA23
EH46 EH462 EJ08 EJ082
EJ86 EJ862 GB41 JA02A
JL11 YY00A
4J002 CM041 CP181 DE076 DE136
DE146 DE186 DE236 DG046
DG056 DH046 DJ006 DJ016
DJ036 DJ046 FD016 GF00
G001 HA05
4J043 PA02 PA19 PC195 PC196
QB15 QB26 QB31 RA35 SA06
SA07 SA42 SA44 SA54 SA55
SA61 SB01 TA11 TA12 TA13
TA21 TA22 TB01 TB02 UA032
UA041 UA122 UA131 UA132
UA141 UA151 UA152 UA251
UA261 UA262 UA711 UB011
UB012 UB021 UB022 UB051
UB061 UB062 UB121 UB122
UB131 UB132 UB152 UB281
UB301 UB302 VA011 VA041
VA042 VA051 VA081 VA082
XA16 XA19 YA06 YA08 YB08
YB40 ZA23 ZB50